

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-266537

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)10月24日

G 03 C

1/87

7102-2H

1/84

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全9頁)

⑮ 発明の名称 写真用支持体

⑯ 特 願 昭63-96516

⑰ 出 願 昭63(1988)4月18日

⑱ 発 明 者 野 田 徹 東京都葛飾区東金町1丁目4番1号 三菱製紙株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 芦 田 哲 也 東京都葛飾区東金町1丁目4番1号 三菱製紙株式会社中央研究所内

⑳ 出 願 人 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

明 細 書

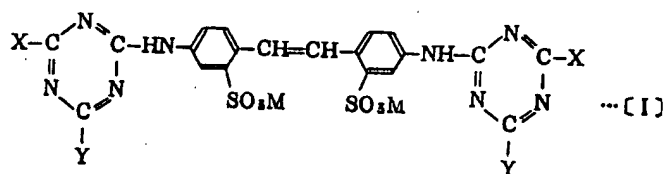
1. 発明の名称

写真用支持体

2. 特許請求の範囲

- (1) 紙を基質としその両面をフィルム形成能ある樹脂で被覆した写真用支持体において、該紙に(A)無機帯電防止剤、(B)水溶性ポリマー及び(C)ビス(トリアジニルアミノ)スチルベンジルスホン酸系蛍光剤をタブないしは含浸によって含有せしめた事を特徴とする写真用支持体。
- (2) ビス(トリアジニルアミノ)スチルベンジルスホン酸系蛍光剤が内添及びタブないしは含浸の両方によって紙中に含有せしめられたものである請求項1記載の写真用支持体。
- (3) 無機帯電防止剤がアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩である請求項1記載の写真用支持体。
- (4) 水溶性ポリマーが澱粉系またはポリビニルアルコール系ポリマーである請求項1記載の写真用支持体。

(5) 蛍光剤が下式〔I〕で示されるものである請求項1記載の写真用支持体。



〔式中、X、Yは置換または無置換のそれぞれアニリノ基、アルコキシ基、フェノキシ基、アルキルアミノ基またはアルコールアミノ基であり、X、Yの少なくとも1つは置換または無置換のそれぞれアルキルアミノ基またはアルコールアミノ基である。〕

(6) フィルム形成能ある樹脂がポリオレフィン樹脂である請求項1記載の写真用支持体。

(7) ポリオレフィン樹脂がポリエチレン樹脂である請求項1記載の写真用支持体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は紙を基質として(以下基質たる紙を原

紙と呼称する)その両面をフィルム形成能ある樹脂で被覆した写真用支持体に関するものであり、更に詳しくは支持体端部の裁断面の現像処理液(以下現像液と記す)によるエッジ汚れを防止した写真用支持体に関するものである。

〔従来技術〕

最近、フィルム感光材料を除く写真用支持体としては、高いサイズ性を付与した原紙の両面をフィルム形成能ある樹脂、特にポリエチレン樹脂で被覆した防水支持体が主流となっている。その理由は、樹脂被覆した防水支持体が感光材料、特にカラー印画紙の現像処理の自動化、迅速化の要請に合致するためである。

しかしながら、特公昭47-26961号に記載の脂肪酸石けんタイプのサイズ剤や特開昭51-132822号に記載のアルキルケテンダイマー等のサイズ剤を含有させた原紙を使用した樹脂被覆紙を写真用支持体として用いても、支持体端部の裁断面からの現像液の浸透はかなり抑制されるものの、支持体端部の裁断面のエッジ汚れは未

した。

本発明の効果はサイズ剤を含む原紙に、無機帯電防止剤、水溶性ポリマーおよびビス(トリアジニルアミノ)ステルベンジスルホン酸系蛍光剤を含む混合物を、例えば水性組成物ないしは水溶液としてタブないしは含浸によって含有せしめることにより得られるものである。本発明の効果は、ビス(トリアジニルアミノ)ステルベンジスルホン酸系蛍光剤をパルプ紙料に内添し、かつタブないしは含浸によって原紙に含有せしめることにより顕著に得られる。

本発明の実施に用いられる無機帯電防止剤としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、コロイド状金属酸化物等各種のものが包含されるが、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、硫酸ソーダ等のアルカリ金属塩、塩化カルシウム、塩化バリウム等のアルカリ土類金属塩が支持体端部の裁断面の現像処理後のエッジ汚れを防止するのに有利に用いられる。無機帯電防止剤の原紙へのタブないしは含浸による含有量としては、0.35

g/m²～6 g/m²の範囲であるが、特に0.5 g/m²～2.5 g/m²の範囲が好ましい。

不十分なものであった。その理由として、この現像処理後の支持体端部の裁断面のエッジ汚れは、支持体端部への現像液の浸透、処理液中に存在する現像主薬酸化物の附層、写真感光材料中から拡散する色素類の附層等複合的な汚染であるためであり、単に支持体端部の裁断面からの現像液の浸透を抑制するだけでは裁断面のエッジ汚れは解決されないと判断された。

〔発明が解決しようとする問題点〕

従って、本発明の目的は、原紙の両面が樹脂被覆された写真用支持体端部の裁断面の現像処理後のエッジ汚れを防止する事である。

〔問題点を解決するための手段および作用〕

本発明者らが、前述の問題点を解決するために鋭意研究の結果、原紙の両面をフィルム形成能ある樹脂で被覆した写真用支持体において、原紙に(A)無機帯電防止剤、(B)水溶性ポリマー及び(C)ビス(トリアジニルアミノ)ステルベンジスルホン酸系蛍光剤をタブないしは含浸によって含有せしめる事により本発明の目的が達成されることを見出

した。

本発明の実施に用いられる水溶性ポリマーとしては、澱粉系ポリマー、ポリビニルアルコール系ポリマー、セラチン系ポリマー、ポリアクリルアミド系ポリマー、セルローズ系ポリマー等各種のものが包含されるが、澱粉系ポリマー及びポリビニルアルコール系ポリマーが支持体端部の裁断面の現像処理後のエッジ汚れを防止するのに有利に用いられる。これらの水溶性ポリマーの原紙へのタブないしは含浸による含有量としては、0.2 g/m²～3.5 g/m²の範囲であるが、特に0.4 g/m²～2.0 g/m²の範囲が好ましい。

本発明の実施に有利に用いられる澱粉系ポリマーとしては、小麦澱粉、トウモロコシ澱粉などの天然澱粉、酸化澱粉、リン酸エステル化澱粉、ヒドロキシエチル化澱粉などの澱粉誘導体をあげることができるが、特に酸化澱粉とリン酸エステル化澱粉が好ましい。

本発明の実施に有利に用いられる酸化澱粉とし

ては、澱粉を種々の酸化剤で処理してその物理的並びに化学的性質を多少変化させたものであって、一般に次亜塩素酸塩あるいは過硫酸塩を酸化剤として、湿式法あるいは乾式法によって種々の酸化条件で製造されるものである。

本発明に特に好ましく用いられる酸化澱粉としては、酸化澱粉の10重量%糊液の温度95℃で30分間300rpmで撹拌糊化した後、糊液を50℃に冷却し、ブルックフィールド型粘度計60rpmで測定した粘度が数センチポイズ乃至50センチポイズのものである。それらの市販品としては、日本食品化工協製MS- ϕ 3400、MS- ϕ 3600、MS- ϕ 3800、王子ナショナル協製王子エースAなどがある。

また、本発明の実施に有利に用いられるリン酸エステル化澱粉としては、澱粉を種々のリン酸あるいはリン酸塩で処理して、澱粉を通常置換度0.2以下にリン酸エステル化したものであって、リン酸あるいはリン酸塩として、オルトリン酸、リン酸水素塩、リン酸塩、メタリン酸、メタリン酸

を有する、いわゆるカルボキシル変性ポリビニルアルコール、アルキルビニルエーテルを重合成分として有するポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコール等をあげることができるが、特に無変性ポリビニルアルコールとカルボキシル変性ポリビニルアルコールが好ましい。

本発明の実施に有利に用いられるカルボキシル変性ポリビニルアルコールとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステルとアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステル等のエチレン系不飽和カルボン酸またはエチレン系不飽和カルボン酸エステルの共重合のケン化によって製造される。また、マレイン酸などの二塩基酸もしくはその無水物によるエステル化、モノクロル酢酸などのハログノアルキルカルボン酸によるカルボキシルアルキル化、アクリル酸などのエチレン系不飽和カルボン酸のグラフト化などポリビニルアルコールの変性によって製造される。酢酸ビニルとマレイン酸またはイ

塩、ポリメタリン酸塩、ピロリン酸、ピロリン酸塩、ポリリン酸塩などを用いて、湿式法あるいは乾式法によって種々の条件（例えば、pH、加熱温度、加熱時間など）によって製造されるものが有利に用いられる。本発明に特に好ましく用いられるリン酸エステル化澱粉としては、エステル化澱粉の20重量%糊液の温度95℃で20分間糊化後、糊液を50℃に冷却し、ブルックフィールド型粘度計60rpmで測定した粘度が数センチポイズ乃至500センチポイズのものである。それらの市販品としては、日本食品化工協製のMS- ϕ 4400、MS- ϕ 4600、MS- ϕ 4800などがある。

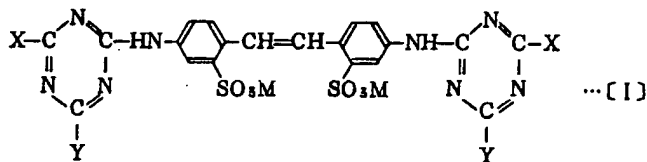
本発明の実施に有利に用いられるポリビニルアルコール系ポリマーとしては、ケン化度80%以上の無変性ポリビニルアルコール、カチオン性構造単位、例えばアミノ窒素、4級アンモニウム窒素を含む構造単位を有する、いわゆるカチオン性ポリビニルアルコール、マレイン酸、イタコン酸等のエチレン系不飽和カルボン酸を重合成分とし

タコン酸の共重合物をケン化して得られるカルボキシル変性ポリビニルアルコールが特に好ましい。

また、本発明に特に好ましく用いられるカルボキシル変性ポリビニルアルコールとしては、ケン化度80%以上、カルボキシル含有量1~20モル%、5重量%濃度の水溶液の粘度5~100センチポイズ、重合度1000~3000、特に好ましくは1600~1800のものである。

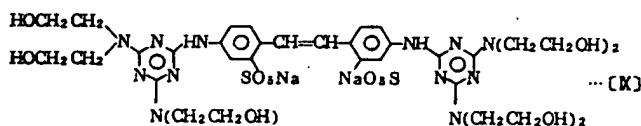
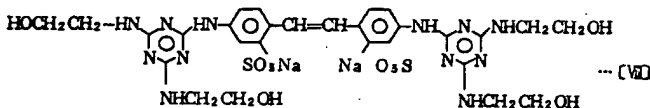
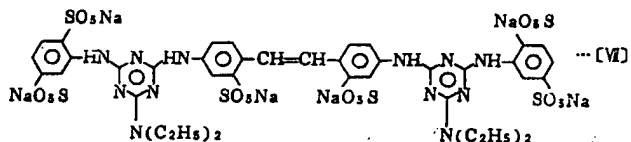
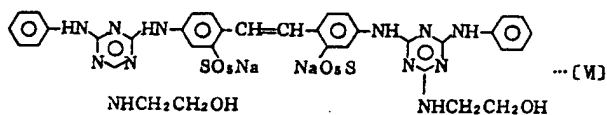
本発明の実施に有利に用いられるポリビニルアルコール系ポリマーの具体例としては、日本合成化学協製ゴーセノールNH-26、NH-18、N-300、NM-14、NL-05、AH-26、AH-17、A-300、C-500、GH-23、GH-17、GL-03、GM-14、KH-20、KM-11、KL-05、KP-06、T-330、T-350、T-330H、P-7000等のN型、A型、G型、K型、Tシリーズ、Pシリーズのポリビニルアルコール、またクラレ協製の100番シリーズ、200番シリーズ、400番シリーズ、E型、K型、C型等のポリビニルアルコールがあげられる。

本発明の実施に用いられるビス(トリアジニルアミノ)スチルベンジスルホン酸系蛍光剤としては、下式〔I〕で示される構造のものが、支持体端部の裁断面のエッジ汚れを防止するのに特に好ましい。

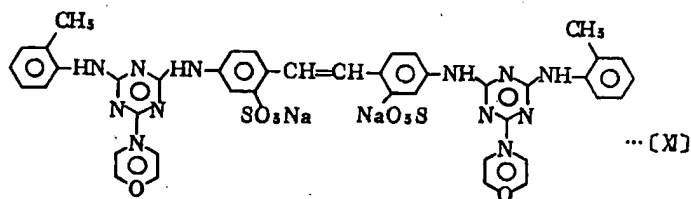
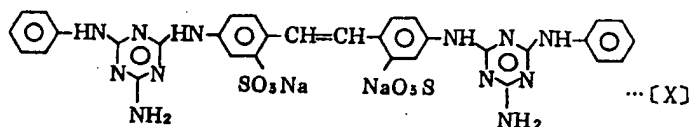
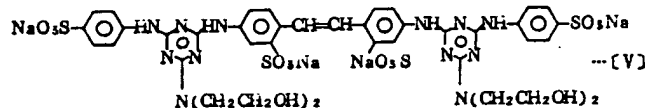
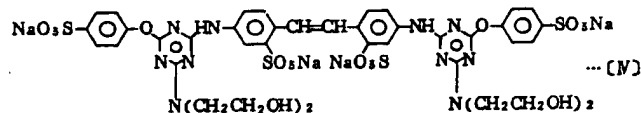
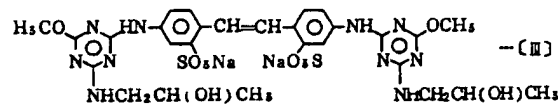
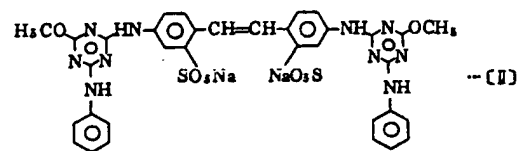


〔式中、X、Yは置換または無置換のそれぞれアニリノ基、アルコキシ基、フェノキシ基、アルキルアミノ基またはアルカノールアミノ基であり、X、Yの少なくとも1つは置換または無置換のそれぞれアルキルアミノ基またはアルカノールアミノ基である。〕

本発明の実施に用いられるビス(トリアジニルアミノ)スチルベンジスルホン酸系蛍光剤の具体例としては、下式で示されるものをあげることができる。また、それらの中では一般式〔I〕に該当



する蛍光剤〔I〕～〔K〕が特に好ましい。



これらの蛍光増白剤は適当な溶媒、例えば水、メタノール、エタノール、アセトン、ジオキサンなどに溶解して、タブサイズ液、紙料スラリーに添加するのが好ましい。また、水性の乳化物として添加することもできる。

本発明の実施に用いられるパルプとしては、天然パルプが主に用いられるが、必要に応じて天然パルプ以外の合成パルプ、合成繊維を用いてもよい。天然パルプは塩素、次亜塩素酸塩、二酸化塩

素漂白の通常の漂白処理並びにアルカリ抽出もしくはアルカリ処理および必要に応じて過酸化水素、酸素などによる酸化漂白処理など、およびそれらの組み合わせ処理を施した針葉樹パルプ、広葉樹パルプ、針葉樹広葉樹混合パルプの木材パルプが有利に用いられ、また、クラフトパルプ、サルファイトパルプ、ソーダパルプなど各種のものを用的ことができる。

本発明の実施に用いられる原紙中には、本発明の目的を顕著に得るために添加されるビス(トリアジニルアミノ)ステルベンジスルホン酸系蛍光剤の他に、紙料スラリー調製時に各種のサイズ剤、高分子化合物、添加物を含有せしめることができる。

本発明の実施に用いられる原紙に有利に含有せしめられるサイズ剤としては、脂肪酸金属塩あるいは／及び脂肪酸、アルキルケテンダイマー、アルケニルまたはアルキルコハク酸無水物、特開昭54-147211号に記載のエポキシ化高級脂肪酸アミド、特開昭56-109343号に記載

の有機フルオロ化合物があげられる。

本発明の実施に用いられる原紙に有利に含有せしめられるサイズ剤としては、塩化アルミニウム、硫酸バント、ポリ塩化アルミニウム等の水溶性アルミニウム塩でパルプに定着される態様での脂肪酸金属塩あるいは／および脂肪酸、水溶性アルミニウム塩を用いるか、あるいは用いないでパルプに定着される態様でのアルキルケテンダイマーあるいはアルキルケテンダイマーとエポキシ化高級脂肪酸アミドとの組み合わせサイズ剤などをあげることができる。脂肪酸金属塩あるいは／および脂肪酸としては、その炭素数が12~22のものが好ましく、その添加量は対パルプの絶乾重量当り0.5~4.0重量%の範囲が好ましい。また、必要に応じて添加される水溶性アルミニウム塩の添加量はサイズ剤に対して固形重量基準で1/20~4/1の範囲が、特に1/10~1/1の範囲が好ましい。また、アルキルケテンダイマーとしては、アルキル基の炭素数が8~30、好ましくは12~18のものがよい。アルキルケテンダイマーは通常、そ

の乳化物として市販されており、具体例としては、ディックハーキュレス銜製のアコーベル360XCなどがある。その添加量としてはアルキルケテンダイマー分として対パルプ絶乾重量当り0.2~4.0重量%の範囲が好ましい。

本発明の実施に用いられる原紙に紙料スラリー調製時に有利に含有せしめられる高分子化合物として陽イオン性湿潤紙力増強剤、カチオン性、アニオン性あるいは両性紙力増強剤があげられる。陽イオン性湿潤紙力増強剤としては、ポリアミンポリアミドエビクロルヒドリン樹脂が好ましく、その添加量はパルプ乾燥重量に対して、0.05~4.0重量%の範囲が、特に0.15~1.5重量%の範囲が好ましい。その具体例としては、ディック・ハーキュレス銜製のカイメン557H、カイメンS-25、エビノックスP-130などがある。

また、カチオン性、アニオン性あるいは両性紙力増強剤としては、特公昭60-17103号に記載もしくは例示のカチオン化澱粉、特願昭62-49699号に記載もしくは例示のカチオン性

ポリビニルアルコール、特開昭57-185432号、特開昭57-197539号に記載もしくは例示のカチオン性ポリアクリルアミド、特公昭62-23119号、特公昭62-31118号に記載もしくは例示のアニオン性ポリアクリルアミド、特公昭61-37613号、特開昭59-31949号に記載もしくは例示の両性ポリアクリルアミド、特開昭59-125731号に記載もしくは例示の植物性ガラクトマンナンなどをあげることができる。それらの添加量はパルプ乾燥重量に対して、0.05~8重量%の範囲が、特に0.15~4重量%の範囲が好ましい。

また、本発明の実施に用いられる原紙中には、紙料スラリー調製時に各種の添加剤を含有せしめることができる。填料として、クレー、カオリン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、ケイ酸マグネシウム、酸化チタンなど、pH調節剤として、苛性ソーダ、炭酸ソーダなど、着色顔料、着色染料として、特開昭54-147033号、特願昭62-37555号に記載もしくは例示のものなどを

適宜組み合わせて含有せしめることができる。

本発明の実施に用いられる原紙には、本発明における無機帯電防止剤、水溶性ポリマー及びビス(トリアジニルアミノ)ステルベンジスルホン酸系蛍光剤の他に各種の添加剤をスプレーあるいはタブサイズプレスによつて含有せしめることができる。ラテックス、エマルジョン類として、石油樹脂エマルジョン、スチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリル酸-ブタジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-マレイン酸-アクリル酸エステル共重合体等のラテックス、顔料として、クレ-、カオリン、タルク、硫酸バリウム、酸化チタンなど、pH調節剤として、塩酸、リン酸、クエン酸、苛性ソーダ、炭酸ソーダなど、その他前記した着色顔料、着色染料などの添加剤を適宜組み合わせて含有せしめるのが有利である。

また、原紙の厚味に関しては特に制限はないが、紙を抄造後カレンダーにて、好ましくは特開昭60-126397号に記載の熱カレンダーにて圧

ム、パルミチン酸ナトリウム、パルミチン酸カルシウム、ラウリン酸ナトリウムなどの脂肪酸金属塩、テトラキス[メチレン-3(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどの酸化防止剤、コバルトブルー、紺青、群青、セルリアンブルー、フタロシアニンブルーなどのブルーの顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガ紫などのマゼンタの顔料や染料、ビス(tert-ブチル-ベンゾオキサゾール)チオフェン、ビス(メチルベンゾオキサゾール)ナフタレンなどの蛍光増白剤、チヌビン320、チヌビン326、チヌビン328(以上チバ・ガイギー社の商品名)などの紫外線吸収剤などの各種の添加剤を適宜組み合わせて加えるのが好ましい。

本発明により製造される写真用支持体は、走行する原紙上にポリオレフィン樹脂の場合は、加熱溶融した樹脂を流延するいわゆる押出コーティング法によつて製造され、その両面が樹脂により被

力を印加して圧縮するなどした表面平滑性のよいものが好ましく、その坪量は40g/m²~250g/m²が好ましい。

本発明の実施に用いられる原紙被覆用の樹脂としては、ポリオレフィン樹脂や電子線によつて硬化する樹脂を用いることができる。ポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどのオレフィンのホモポリマーまたはエチレン-プロピレン共重合体などのオレフィンの2つ以上から成る共重合体およびこれらの混合物であり、各種の密度および熔融粘度指数(メルトインデックス)のものを単独にあるいはそれらを混合して使用できる。

また、原紙被覆用の樹脂中には、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウムなどの白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミドなどの脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、オクチル酸ジルコニウ

覆される。又電子線により硬化する樹脂の場合は、グラビアコーター、ブレードコーター等一般に用いられるコーターにより樹脂を塗布した後、電子線を照射し、樹脂を硬化させて被覆する。また、樹脂を原紙に被覆する前に、原紙にコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すのが好ましい。写真用支持体の乳剤側表面は、その用途に応じて光沢面、マット面、絹目面などを有し、裏面は通常無光沢面であり、表面あるいは必要に応じて表裏両面にもコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことができる。更に、活性化処理後、特開昭61-84643号に記載のような下引き処理をすることができる。また、樹脂被覆紙の樹脂層の厚さとしては特に制限はないが、一般に5ミクロン~50ミクロン程度の厚さに押出しコーティングしたものが有利である。

本発明における写真用支持体には帯電防止、カール防止等のために、各種のバックコート層を塗設することができる。また、バックコート層には、特公昭52-18020号、特公昭57-9059

号、特公昭57-53940号、特公昭58-56859号、特開昭59-214849号、特開昭58-184144号等に記載もしくは例示の無機帯電防止剤、有機帯電防止剤、親水性バインダー、ラテックス、硬化剤、顔料、界面活性剤等を適宜組み合わせて含有せしめることができる。

本発明における写真用支持体は、各種の写真構成層が塗設されてカラー写真印画紙用、白黒写真印画紙用、写植印画紙用、複写印画紙用、反転写真材料用、銀塩拡散転写法ネガ及びポジ用、印刷材料用等各種の用途に用いることができる。例えば、塩化銀、臭化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀乳剤層を設けることができる。ハロゲン化銀写真乳剤層にカラーカプラーを含有せしめて、多層ハロゲン化銀構成層を設けることができる。また、物理現像核を含有せしめて、銀塩拡散転写受像層を設けることができる。それらの写真構成層の結合剤としては、通常のゼラチンの他に、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、多糖類の硫酸エステル化合物などの親水性高分子物

安定などなどの処理が行われるが、特に発色現像後一浴漂白定着処理を行う多層ハロゲン化銀カラー写真材料は、CD-Ⅲ、CD-N(以上2種の化合物はコダック社の商品名)、ドロキシクロム(メイアンドベーカー社商品名)などいかなる主薬のカラー現像液でも処理することができる。かかる主薬を含む現像液にベンジルアルコール、タリウム塩、フェニドンなどの現像促進剤を含有させてもよい。また、ベンジルアルコールを実質的に含まない現像液で処理することもできる。また、有用な一浴漂白定着液はアミノポリカルボン酸の金属塩(例えば、エチレンジアミン四酢酸、プロピレンジアミン四酢酸などの第2鉄錯塩など)溶液であり、定着剤としては、チオ硫酸ソーダ、チオ硫酸アンモニウムなどが有用である。かかる一浴漂白定着液には種々の添加剤を含有させることができる。例えば、脱銀促進剤(例えば、米国特許第3,512,979号に記載のメルカプトカルボン酸、ベルギー特許第682,426号に記載のメルカプト-複素環化合物など)、汚染防止剤、pH

質を用いることができる。また、上記の写真構成層には各種の添加剤を含有せしめることができる。例えば、増感色素として、シアニン色素、メロシアン色素など、化学増感剤として、水溶性金化合物、イオウ化合物など、カプリー防止剤もしくは安定剤として、ヒドロキシトリアゾロピリミジン化合物、メルカプト-複素環化合物など、硬膜剤として、ホルマリン、ビニルスルホン化合物、アジリジン化合物など、塗布助剤として、ベンゼンスルホン酸塩、スルホコハク酸エステル塩など、汚染防止剤として、ジアルキルハイドロキノン化合物など、そのほか蛍光増白剤、鮮鋭度向上色素、帯電防止剤、pH調節剤、カプラーせ剤、更にハロゲン化銀の生成・分散時に水溶性イリジウム、水溶性ロジウム化合物などを適宜組み合わせて含有せしめることができる。

本発明に係るハロゲン化銀写真材料は、その写真材料に合わせて「写真感光材料と取扱法」(共立出版、宮本五郎著、写真技術講座2)に記載されているような露光、現像、停止、定着、漂白、

調節ないしはpH緩衝剤、硬膜剤(例えば、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、カリ明ばんなど)、界面活性剤など種々の化合物を組み合わせる含有させることができる。また、かかる一浴漂白定着液は種々のpHで使用され得るが、有用なpH領域はpH 6.0~8.0である。

次に本発明をさらに具体的に説明するため、実施例を述べる。

[実施例1]

広葉樹漂白クラフトパルプ50重量部と針葉樹サルファイトパルプ50重量部の混合紙料をカナディアン・スタンダード・フリーネス310mlに叩解し、下記の内添配合で170g/m²の紙を抄造した。(配合中の数値は重量部を示す。)

パルプ	100
青色染料	0.00005
(第1表記載の蛍光剤	0.15)
ポリアクリルアミド; 星光化学精製、スターガムA	3.0
ALCEL	0.7
苛性ソーダーで紙料pHを6.0に調製	

アルキルケテンダイマー乳化物 0.4
 (ケテンダイマー分として)
 ポリアミンポリアミドエビクロルヒドリン樹脂 0.4
 得られた湿紙を110℃の加熱プレートで乾燥した。この紙に、下記の配合の含浸液を30g/m²含浸させ、110℃の熱風恒温乾燥機で乾燥した。(配合中の数量は重量部を示す。)

(第1表記載の水溶性ポリマー 4.0)
 (第1表記載の蛍光剤 0.05)
 青色染料 0.002
 (第1表記載の無機帯電防止剤 第1表記載の量)
 水を加えて 100

含浸、乾燥した紙は、線圧90kg/cmでスーパーカレンダー処理した後、その両面をコロナ放電処理した。次にその裏面に高密度ポリエチレン(密度0.96g/cm³、MI 5)と低密度ポリエチレン(密度0.92g/cm³、MI 5)の1:1混合物を樹脂温330℃で溶融押し塗布機を用いて30μの厚さにコーティングした。次いで表面にアナターゼ型酸化チタン10%を含有する低密度ポリエチレン

(顔料添加前のポリエチレンは密度0.92g/cm³、MI 5)と高密度ポリエチレン(顔料添加前のポリエチレンは密度0.96g/cm³、MI 5)の7:3から成る樹脂組成物を樹脂温330℃で30μの厚さにコーティングした。

次いで酸化チタンを含有するポリエチレンの表面にコロナ放電処理した後、支持体に隣接して順にイエロー発色カプラーを含む青感ハロゲン化銀乳剤層、中間層、マゼンタ発色カプラーを含む緑感ハロゲン化銀乳剤層、紫外線吸収層、シアン発色カプラーを含む赤感ハロゲン化銀乳剤層および保護層を塗設し、カラー印画紙を得た。このカラー印画紙を連続自動現像機(F C製作所製、カラーロールプロセッサ)によって現像処理する。

設定処理時間は次のとおりである。

発色現像(33℃、3分30秒)→漂白定着(1分30秒)→水洗(3分)

また、各処理の組成は次のとおりである。

発色現像液

炭酸ナトリウム(1水塩) 46.0g

無水亜硫酸ナトリウム 2.0g
 臭化カリウム 0.5g
 CD-III 4.5g
 ヘキサメタリン酸ナトリウム 0.5g
 硫酸ヒドロキシルアミン 2.0g
 蛍光増白剤 0.5g
 ベンジルアルコール 8g
 ジエチレングリコール 7g
 水酸化ナトリウムでpH=10.2に調整し、水で全量を1Lに調整する。

漂白定着液

エチレンジアミン四酢酸の第2鉄錯塩 56g
 エチレンジアミン四酢酸の2ナトリウム塩 2g
 チオ硫酸アンモニウム塩 60g
 無水亜硫酸ナトリウム 20g
 酸性亜硫酸ナトリウム 5g
 リン酸2ナトリウム 12g
 水で全量を1Lに調整する。

現像処理を終わったカラー印画紙は50℃で24時間加熱後印画紙端部の裁断面のエッジ汚れを視覚で判定した。得られた結果を第1表に示す。

第1表

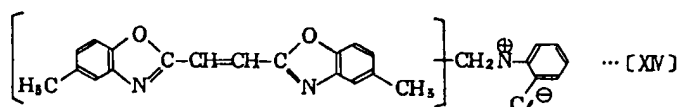
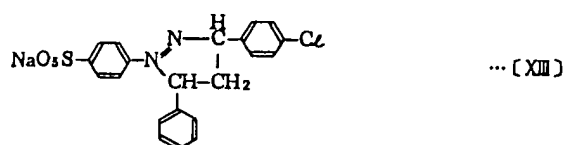
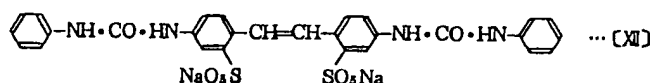
試験 番号	試料 名				内添の 蛍光 剤(注4)	エ ッジ 汚 れ (注5)
	無機帯電防止剤	水溶性ポリマー	蛍光剤(注4)			
イ	なし	カルボキシル変性PVA(注1)	[Ⅱ]	なし	なし	1
ロ	塩化カルボクサム(4重塩部)	なし	同上	なし	なし	2
ク	同上	カルボキシル変性PVA	なし	なし	なし	4
ニ	同上	同上	[Ⅱ]	なし	なし	4
ホ	同上	同上	[Ⅱ]	なし	なし	4
ヘ	同上	同上	[Ⅱ]	なし	なし	5
ト	同上	同上	[Ⅱ]	なし	なし	8
チ	同上	同上	同上	有り[V]	なし	10
リ	同上	無変性PVA(注2)	同上	なし	なし	8
ス	同上	酸化澱粉(注3)	同上	なし	なし	7
ル	塩化カリウム(4重塩部)	カルボキシル変性PVA	同上	なし	なし	9
オ	塩化ナトリウム(7重塩部)	同上	同上	なし	なし	8

(注1) カルボキシル変性PVA;カルボキシル変性ポリビニルアルコール、クラレ餾製、PVA-KL-118K

(注2) 無変性PVA;無変性ポリビニルアルコール、クラレ餾製、PVA-117

(注3) 酸化澱粉、日本食品加工餾製、MS-#3400

(注4) 蛍光剤の番号は明細書の本文中に記載の番号と同じである。また、比較用の蛍光剤 [XII] ~ [XIV] は下式で示されるものである。



底オの蛍光剤 [III] の代りに蛍光剤 [II] ~ [X] を用いる以外は実施例 1 と同様に実施した。

その結果、蛍光剤 ^{IV}[IV] ~ ^{IX}[IX] を用いた試料のエッジ汚れは 8 ~ 9 点、蛍光剤 ^X[X] ~ ^{XI}[XI] を用いた試料のエッジ汚れは 6 ~ 7 点であった。このことから蛍光剤としては、本文明細書に記載の一般式 [II] で示されるものが、エッジ汚れの防止には特に有効である事がわかる。

[実施例 3]

実施例 1 の原紙の内添配合の代りに、下記配合を用いる以外は実施例 1 と同様に実施し、実施例 1 と同様の結果を得た。(配合中の数量は重量部を表わす。)

パルプ	100
青色染料	0.00005
(蛍光剤 [V])	0.15)
カチオン化澱粉 (注6)	3.0
脂肪酸石ケン	1.0
硫酸バン土	1.0
ポリアミンポリアミドエピクロロヒドリン樹脂	0.4

(注5) エッジ汚れは点数で表示しており、10点(エッジ汚れほとんどない)、5点(エッジ汚れあり)、1点(非常にエッジ汚れ多い)を表わし、点数の多い程エッジ汚れが少ないことを表わす。

第1表から明らかな如く、無機帯電防止剤、水溶性ポリマー及びビス(トリアジニルアミノ)ステルベンジスルホン酸系蛍光剤を原紙に含む本発明による試料(底ト〜オ)は、無機帯電防止剤を含まない場合(底イ)、水溶性ポリマーを含まない場合(底ロ)、蛍光剤を含まない場合(底ハ)並びにビス(トリアジニルアミノ)ステルベンジスルホン酸系以外の蛍光剤を添加した場合(底ニ〜ヘ)の本発明の試料に比し、印画紙端部のエッジ汚れが大きく改善されていることがわかる。更に、本発明の効果は紙料スラリーに本発明における蛍光剤を内添した原紙を用いた場合には、顕著であることがわかる。

[実施例 2]

実施例 1 の原紙の内添配合及びタブサイズ配合

(注6) 王子ナショナル餾製、Cato F

[実施例 4]

実施例 2 の原紙の内添配合の代りに実施例 3 の内添配合を用いる以外は実施例 2 と同様に実施し、実施例 2 と同様の結果を得た。

[発明の効果]

本発明により、原紙の両面が樹脂被覆された写真用支持体端部の裁断面の現像処理後のエッジ汚れが大きく改善され、それ故エッジ汚れの防止された優れた写真材料を提供できる。

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**